

## 明 細 書

### 炭素ドーブ酸化チタン層を有する基体の製造方法

#### 技術分野

- [0001] 本発明は炭素ドーブ酸化チタン層を有する基体の製造方法に関し、より詳しくは耐久性(高硬度、耐スクラッチ性、耐磨耗性、耐薬品性、耐熱性)に優れ且つ可視光応答型光触媒として機能する炭素ドーブ酸化チタン層を有する基体の製造方法に関する。

#### 背景技術

- [0002] 従来より、光触媒機能を呈する物質として二酸化チタン $\text{TiO}_2$ (本明細書、請求の範囲においては、単に、酸化チタンという)が知られている。チタン金属上に酸化チタン膜を形成する方法として、1970年代より、チタン金属上に陽極酸化によって酸化チタン膜を形成する方法、酸素を供給した電気炉中でチタン金属板上に熱的に酸化チタン膜を形成する方法、チタン板を都市ガスの $1100\sim 1400^\circ\text{C}$ の火炎中で加熱してチタン金属上に酸化チタン膜を形成する方法等が知られている(非特許文献1参照)。また、光触媒の実用化を図るための研究が多くの技術分野で数多く実施されている。
- [0003] このような光触媒機能により防臭、抗菌、防曇や防汚の効果が得られる光触媒製品を製造する場合、一般的には、酸化チタンゾルをスプレーコーティング、スピンのコーティング、ディッピング等により基体上に付与して成膜しているが、そのように成膜された皮膜は剥離や摩耗が生じやすいので、長期に亘っての使用が困難であった。
- [0004] また、酸化チタンを光触媒として機能させるためには波長が $400\text{nm}$ 以下の紫外線が必要であるが、種々の元素をドーブして可視光により機能する酸化チタン光触媒の研究が数多く実施されている。例えば、F、N、C、S、P、Ni等をそれぞれドーブした酸化チタンを比較して、窒素ドーブ酸化チタンが可視光応答型光触媒として優れているという報告がある(非特許文献2参照)。
- [0005] また、このように他元素をドーブした酸化チタン光触媒としては、酸化チタンの酸素サイトを窒素等の原子やアニオンXで置換してなるチタン化合物、酸化チタンの結晶

の格子間に窒素等の原子またはアニオンXをドーピングしてなるチタン化合物、あるいは酸化チタン結晶の多結晶集合体の粒界に窒素等の原子またはアニオンXを配してなるチタン化合物Ti-O-Xからなる光触媒が提案されている(特許文献1-4等参照)。

[0006] 更に、例えば、天然ガス及び酸素の流量を調整することによって燃焼炎の温度が850℃付近に維持された天然ガス燃焼炎をチタン金属に当てることにより化学修飾酸化チタンである $n\text{-TiO}_2\text{-xC}_x$ が得られ、これが535nm以下の光を吸収する旨の報告がある(非特許文献3参照)。

[0007] 特許文献1: 特開2001-205103号公報(特許請求の範囲)

特許文献2: 特開2001-205094号公報(特許請求の範囲)

特許文献3: 特開2002-95976号公報(特許請求の範囲)

特許文献4: 国際公開第01/10553号パンフレット(請求の範囲)

非特許文献1: A. Fujishima et al., J. Electrochem. Soc. Vol. 122, No. 11, p.

1487-1489, November 1975

非特許文献2: R. Asahi et al., SCIENCE Vol. 293, 2001年7月13日, p. 269-271

非特許文献3: Shahed U. M. Khan et al., SCIENCE Vol. 297, 2002年9月27日, p.

2243-2245

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、従来の酸化チタン系光触媒は、紫外線応答型のもの及び可視光応答型のものの何れも耐久性(高硬度、耐スクラッチ性、耐磨耗性、耐薬品性、耐熱性)に問題があり、実用化の面でのネックとなっていた。

[0009] 本発明は、耐久性(高硬度、耐スクラッチ性、耐磨耗性、耐薬品性、耐熱性)に優れ且つ可視光応答型光触媒として機能する炭素ドーブ酸化チタン層を有する基体の製造方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は上記の目的を達成するために鋭意検討した結果、表面層がチタン、チタン合金、チタン合金酸化物又は酸化チタンからなる基体の表面に炭化水素を主成

分とするガスの燃焼炎を直接当てて高温で加熱処理することにより、或いは該基体の表面を炭化水素を主成分とするガスの燃焼ガス雰囲気中で高温で加熱処理することにより、又は該基体の表面を炭化水素を主成分とするガス雰囲気中で高温で加熱処理することにより、炭素ドーパ酸化チタン層を有する基体が見出され、本発明を完成した。

[0011] 即ち、本発明の炭素ドーパ酸化チタン層を有する基体の製造方法は、少なくとも表面層がチタン、チタン合金、チタン合金酸化物又は酸化チタンからなる基体の表面に炭化水素を主成分とするガスの燃焼炎を直接当てて該基体の表面温度が900〜1500℃となるように加熱処理するか、又は該基体の表面をその表面温度が900〜1500℃となるように炭化水素を主成分とするガスの燃焼ガス雰囲気中で加熱処理して炭素ドーパ酸化チタン層を形成することを特徴とする。

[0012] また、本発明の炭素ドーパ酸化チタン層を有する基体の製造方法は、少なくとも表面層がチタン、チタン合金、チタン合金酸化物又は酸化チタンからなる基体の表面をその表面温度が900〜1500℃となるように炭化水素を主成分とするガス雰囲気中で加熱処理して炭素ドーパ酸化チタン層を形成することを特徴とする。

#### 発明の効果

[0013] 本発明の炭素ドーパ酸化チタン層を有する基体の製造方法により、耐久性（高硬度、耐スクラッチ性、耐磨耗性、耐薬品性、耐熱性）に優れ且つ可視光応答型光触媒として機能する炭素ドーパ酸化チタン層を有する基体を得ることができる。

#### 図面の簡単な説明

[0014] [図1]図1は試験例1の皮膜硬度試験の結果を示す図である。

[図2]図2は試験例5のXPS分析の結果を示す図である。

[図3]図3は試験例6の光電流密度の波長応答性を示す図である。

[図4]図4は試験例7の光エネルギー変換効率の試験結果を示す図である。

[図5]図5は試験例8の消臭試験の結果を示す図である。

[図6]図6は試験例9の防汚試験の結果を示す写真である。

[図7]図7は試験例11の結果を示す図である。

[図8]図8は実施例15及び16で得られた炭素ドーパ酸化チタン層の光透過状態を示

す写真である。

[図9]図9は実施例15で得られた炭素ドーブ酸化チタン層の表面状態を示す写真である。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0015] 本発明の製造方法においては、少なくとも表面層がチタン、チタン合金、チタン合金酸化物又は酸化チタンからなる基体の表面を加熱処理して炭素ドーブ酸化チタン層を有する基体を製造するのであるが、この少なくとも表面層がチタン、チタン合金、チタン合金酸化物又は酸化チタンからなる基体は、その基体の全体がチタン、チタン合金、チタン合金酸化物又は酸化チタンの何れかで構成されていても、表面部形成層と心材とで構成されていてそれらの材質が異なってもよい。また、その基体の形状については、高硬度、耐スクラッチ性、耐磨耗性、耐薬品性、耐熱性等の耐久性が望まれる最終商品形状(平板状や立体状)や、表面に可視光応答型光触媒機能を有することが望まれる最終商品形状であっても、或いは粉末状であってもよい。
- [0016] 少なくとも表面層がチタン、チタン合金、チタン合金酸化物又は酸化チタンからなる基体が表面部形成層と心材とで構成されていてそれらの材質が異なっている場合には、その表面部形成層の厚さは形成される炭素ドーブ酸化チタン層の厚さと同一であっても(即ち、表面部形成層全体が炭素ドーブ酸化チタン層となる)、厚くてもよい(即ち、表面部形成層の厚さ方向の一部が炭素ドーブ酸化チタン層となり、一部がそのまま残る)。また、その心材の材質は本発明の製造方法における加熱処理の際に燃焼したり、熔融したり、変形したりするものでなければ、特に制限されることはない。例えば、心材として鉄、鉄合金、非鉄合金、セラミックス、その他の陶磁器、高温耐熱性ガラス等を用いることができる。このような薄膜状の表面層と心材とで構成されている基体としては、例えば、心材の表面にチタン、チタン合金、チタン合金酸化物又は酸化チタンからなる皮膜をスパッタリング、蒸着、溶射等の方法で形成したもの、あるいは、市販の酸化チタンゾルをスプレーコーティング、スピンのコーティングやディッピングにより心材の表面上に付与して皮膜を形成したもの等を挙げることができる。
- [0017] 少なくとも表面層がチタン、チタン合金、チタン合金酸化物又は酸化チタンからなる基体が粉末状である場合には、その粉末の粒径が小さい場合に本発明の製造方法

における加熱処理により粒子全体を炭素ドープ酸化チタンとすることが可能であるが、本発明においては表面層のみが炭素ドープ酸化チタンとなれば良いのであり、従って、粉末の粒径については何ら制限されることはない。しかし、加熱処理の容易性、製造の容易性を考慮すると15nm以上であることが好ましい。

[0018] 本発明の製造方法においては、チタン合金として公知の種々のチタン合金を用いることができ、特に制限されることはない。例えば、Ti-6Al-4V、Ti-6Al-6V-2Sn、Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo、Ti-10V-2Fe-3Al、Ti-7Al-4Mo、Ti-5Al-2.5Sn、Ti-6Al-5Zr-0.5Mo-0.2Si、Ti-5.5Al-3.5Sn-3Zr-0.3Mo-1Nb-0.3Si、Ti-8Al-1Mo-1V、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo、Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr、Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn、Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn、Ti-15Mo-5Zr-3Al、Ti-15Mo-5Zr、Ti-13V-11Cr-3Al等を用いることができる。

[0019] 本発明の製造方法においては炭化水素を主成分とするガスの燃焼炎、炭化水素を主成分とするガスの燃焼ガス雰囲気又は炭化水素を主成分とするガス雰囲気をを用いることが必須の構成要件であり、特に還元炎を利用することが望ましい。炭化水素含有量が少ない燃料を用いる場合には、炭素のドープ量が不十分であったり、皆無であったりし、その結果として硬度が不十分となり、且つ可視光下での光触媒活性も不十分となる。本発明においてはこの炭化水素を主成分とするガスとは炭化水素を少なくとも50容量%含有するガスを意味し、例えば、天然ガス、LPG、メタン、エタン、プロパン、ブタン、エチレン、プロピレン、アセチレン等の炭化水素、あるいはこれらを適宜混合したガスを少なくとも50容量%含有し、適宜、空気、水素、酸素等を混合したガスを意味する。本発明の製造方法においては、炭化水素を主成分とするガスが不飽和炭化水素を30容量%以上含有することが好ましく、アセチレンを50容量%以上含有することがより好ましく、炭化水素がアセチレン100%であることが最も好ましい。不飽和炭化水素、特に三重結合を有するアセチレンを用いた場合には、その燃焼の過程で、特に還元炎部分で、不飽和結合部分が分解して中間的なラジカル物質が形成され、このラジカル物質は活性が強いので炭素ドープが生じ易いと考えられる。

[0020] 本発明の製造方法において、加熱処理する基体の表面層がチタン又はチタン合

金である場合には、該チタン又はチタン合金を酸化する酸素が必要であり、その分だけ空気又は酸素を含んでいる必要がある。

[0021] 本発明の製造方法においては、表面層がチタン、チタン合金、チタン合金酸化物又は酸化チタンからなる基体の表面に炭化水素を主成分とするガスの燃焼炎を直接当てて高温で加熱処理するか、そのような基体の表面を炭化水素を主成分とするガスの燃焼ガス雰囲気中で高温で加熱処理するか、又はそのような基体の表面を炭化水素を主成分とするガス雰囲気中で高温で加熱処理して炭素ドーブ酸化チタン層を形成するのであるが、この加熱処理は例えば炉内で実施することができる。燃焼炎を直接当てて高温で加熱処理する場合には、上記のような燃料ガスを炉内で燃焼させ、その燃焼炎を該基体の表面に当てればよい。燃焼ガス雰囲気中で高温で加熱処理する場合には、上記のような燃料ガスを炉内で燃焼させ、その高温の燃焼ガス雰囲気を利用する。又、炭化水素を主成分とするガス雰囲気中で高温で加熱処理する場合には、炉内に上記のような雰囲気ガスを入れ、炉の外部より加熱して炉内の雰囲気ガスを高温にすればよく、この場合には炭化水素を主成分とする高温ガスが基体の表面と接触する部分で反応し、炭素のドーピングが生じる。なお、少なくとも表面層がチタン、チタン合金、チタン合金酸化物又は酸化チタンからなる基体が粉末状である場合には、そのような粉末を火炎中に導入し、火炎中に所定時間滞留させて加熱処理するか、或いはそのような粉末を流動状態の高温の燃焼ガス中に又は流動状態の高温の炭化水素を主成分とするガス中に流動床状態に所定時間維持することにより粒子全体を炭素ドーブ酸化チタンとするか、炭素ドーブ酸化チタン層を有する粉末とすることができる。

[0022] 加熱処理については、基体の表面温度が900〜1500℃、好ましくは1000〜1200℃となり、基体の表面層として炭素ドーブ酸化チタン層が形成されるように加熱処理する必要がある。基体の表面温度が900℃未満で終わる加熱処理の場合には、得られる炭素ドーブ酸化チタン層を有する基体の耐久性は不十分となり、且つ可視光下での光触媒活性も不十分となる。一方、基体の表面温度が1500℃を超える加熱処理の場合には、加熱処理後の冷却時にその基体表面部から極薄膜の剥離が生じ、本発明で目的としている耐久性（高硬度、耐スクラッチ性、耐磨耗性、耐薬品性、耐

熱性)の効果が得られない。又、基体の表面温度が900ー1500℃の範囲内となる加熱処理の場合であっても、加熱処理時間が長くなると、加熱処理後の冷却時にその基体表面部から極薄膜の剥離が生じ、本発明で目的としている耐久性(高硬度、耐スクラッチ性、耐摩耗性、耐薬品性、耐熱性)の効果が得られないので、加熱処理後の冷却時にその基体表面部に剥離をもたらさない程度の時間であることが必要である。即ち、その加熱処理時間は該表面層を炭素ドーパ酸化チタン層とするのに十分な時間であるが加熱後の冷却時にその基体表面部からの極薄膜の剥離をもたらすことのない時間である必要がある。この加熱処理時間は加熱温度と相関関係にあるが、約400秒以下であることが好ましい。

[0023] 本発明の製造方法においては、加熱温度及び加熱処理時間を調整することにより炭素を0.3ー15at%、好ましくは1ー10at%含有する炭素ドーパ酸化チタン層を比較的容易に得ることができる。炭素のドーパ量が少ない場合には炭素ドーパ酸化チタン層は透明であり、炭素のドーパ量が増えるに従って炭素ドーパ酸化チタン層は半透明、不透明となる。従って、透明な板状心材の上に透明な炭素ドーパ酸化チタン層を形成することにより耐久性(高硬度、耐スクラッチ性、耐摩耗性、耐薬品性、耐熱性)に優れ且つ可視光応答型光触媒として機能する透明板を得ることができ、また、表面に有色模様を有する板上に透明な炭素ドーパ酸化チタン層を形成することにより耐久性(高硬度、耐スクラッチ性、耐摩耗性、耐薬品性、耐熱性)に優れ且つ可視光応答型光触媒として機能する化粧板を得ることができる。なお、少なくとも表面層がチタン、チタン合金、チタン合金酸化物又は酸化チタンからなる基体が表面部形成層と心材とで構成されていてその表面部形成層の厚さが500nm以下である場合には、その表面部形成層の融点近傍まで加熱すると、海に浮かぶ多数の小島状の起伏が表面に生じて半透明となる。

[0024] 本発明の製造方法によって製造される炭素ドーパ酸化チタン層を有する基体においては、炭素ドーパ酸化チタン層の厚さは10nm以上であることが好ましく、高硬度、耐スクラッチ性、耐摩耗性を達成するためには50nm以上であることが一層好ましい。炭素ドーパ酸化チタン層の厚さが10nm未満である場合には、得られる炭素ドーパ酸化チタン層を有する基体の耐久性は不十分となる傾向がある。炭素ドーパ酸化チ

タン層の厚さの上限については、コストと達成される効果とを考慮する必要があるが、特に制限されるものではない。

- [0025] 本発明の製造方法によって製造される炭素ドープ酸化チタン層を有する基体の炭素ドープ酸化チタン層は、前記した非特許文献3に記載されているような化学修飾酸化チタンや、従来から提案されている種々の原子又はアニオンXをドープしてなるチタン化合物 $\text{Ti-O-X}$ を含有する酸化チタンとは異なり、炭素を比較的多量に含有し、ドープされた炭素が $\text{Ti-C}$ 結合の状態で含まれている。この結果として、耐スクラッチ性、耐磨耗性等の機械的強度が向上し、ビッカース硬度が著しく増大すると考えられる。また、耐熱性も向上する。
- [0026] 本発明の製造方法によって製造される炭素ドープ酸化チタン層を有する基体の炭素ドープ酸化チタン層は、300以上、好ましくは500以上、さらに好ましくは700以上、最も好ましくは1000以上のビッカース硬度を有している。1000以上のビッカース硬度は硬質クロムめっきの硬度よりも固いものである。従って、本発明の炭素ドープ酸化チタン層を有する基体の製造方法は、従来硬質クロムめっきが利用されていた種々の技術分野に有意に利用できる。
- [0027] 本発明の製造方法によって製造される炭素ドープ酸化チタン層を有する基体の炭素ドープ酸化チタン層は、紫外線は勿論、400nm以上の波長の可視光にも応答し、光触媒として有効に作用するものである。従って、本発明の製造方法によって製造される炭素ドープ酸化チタン層を有する基体は可視光応答型光触媒として使用することができ、室外は勿論、室内でも光触媒機能を発現する。また、本発明の製造方法によって製造される炭素ドープ酸化チタン層を有する基体の炭素ドープ酸化チタン層は接触角 $3^\circ$ 以下の超親水性を示す。
- [0028] 更に、本発明の製造方法によって製造される炭素ドープ酸化チタン層を有する基体の炭素ドープ酸化チタン層は耐薬品性にも優れており、1M硫酸及び1M水酸化ナトリウムのそれぞれの水溶液に一週間浸漬した後、皮膜硬度、耐磨耗性及び光電流密度を測定し、処理前の測定値と比較したところ、有為な変化はみられなかった。因みに、市販の酸化チタン皮膜については、一般的にはバインダーはその種類によって酸又はアルカリに溶解するので膜が剥離してしまい、耐酸性、耐アルカリ性がほ



とんどない。

- [0029] 更に、本発明の製造方法によって製造される炭素ドーブ酸化チタン層を有する基体の炭素ドーブ酸化チタン層は、 $\gamma$ 線等の放射線にも応答する触媒としても使用できる。すなわち、本発明者らは、酸化チタン等の溶射膜が放射線に応答して原子炉構造部材の応力腐食割れやスケール付着等を抑制することを先に発明しているが、本発明の製造方法によって製造される炭素ドーブ酸化チタン層も同様にこのような放射線応答型触媒として使用した場合に、基材の電位を低下させて孔食や全面腐食、並びに応力腐食割れを抑制でき、また酸化力によりスケールや汚れ等を分解することができるという効果を奏する。他の放射線触媒の成膜法と比較して簡便であり、かつ耐薬品性及び耐摩耗性等の耐久性の観点からも優れている。

## 実施例

- [0030] 以下に、実施例及び比較例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。

### 実施例1〜3

アセチレンの燃焼炎を用い、厚さ0.3mmのチタン板をその表面温度が約1100℃となるように加熱処理することにより、表面層として炭素ドーブ酸化チタン層を有するチタン板を形成した。1100℃での加熱処理時間をそれぞれ5秒(実施例1)、3秒(実施例2)、1秒(実施例3)に調整することにより炭素ドーブ量及び炭素ドーブ酸化チタン層の厚さが異なる炭素ドーブ酸化チタン層を有するチタン板を形成した。

- [0031] この実施例1〜3で形成された炭素ドーブ酸化チタン層について蛍光X線分析装置で炭素含有量を求めた。その炭素含有量に基づいて $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ の分子構造を仮定すると、実施例1については炭素含有量8at%、 $\text{TiO}_{1.76}\text{C}_{0.24}$ 、実施例2については炭素含有量約3.3at%、 $\text{TiO}_{1.90}\text{C}_{0.10}$ 、実施例3については炭素含有量1.7at%、 $\text{TiO}_{1.95}\text{C}_{0.05}$ であった。また、実施例1〜3で形成された炭素ドーブ酸化チタン層は、水滴との接触角が2°程度の超親水性であった。

- [0032] 比較例1

市販されている酸化チタンゾル(石原産業製STS-01)を厚さ0.3mmのチタン板にスピンコートした後、加熱して密着性を高めた酸化チタン皮膜を有するチタン板を形成した。

## [0033] 比較例2

SUS板上に酸化チタンがスプレーコートされている市販品を比較例2の酸化チタン皮膜を有する基体とした。

## [0034] 試験例1 (ビッカース硬度)

実施例1の炭素ドーブ酸化チタン層及び比較例1の酸化チタン皮膜について、ナノハードネステスター (NHT) (スイスのCSM Instruments製) により、圧子: ベルコビッチタイプ、試験荷重: 2mN、負荷除荷速度: 4mN/minの条件下で皮膜硬度を測定したところ、実施例1の炭素ドーブ酸化チタン層はビッカース硬度が1340と高い値であった。一方、比較例1の酸化チタン皮膜のビッカース硬度は160であった。

[0035] これらの結果を図1に示す。なお、参考のため、硬質クロムメッキ層及びニッケルメッキ層のビッカース硬度の文献値 (友野、「実用めっきマニュアル」、6章、オーム社 (1971) から引用) を併せて示す。実施例1の炭素ドーブ酸化チタン層は、ニッケルメッキ層や硬質クロムメッキ層よりも高硬度であることは明らかである。

## [0036] 試験例2 (耐スクラッチ性)

実施例1の炭素ドーブ酸化チタン層及び比較例1の酸化チタン皮膜について、マイクロスクラッチテスター (MST) (スイスのCSM Instruments製) により、圧子: ロックウェル (ダイヤモンド)、先端半径  $200\ \mu\text{m}$ 、初期荷重: 0N、最終荷重: 30N、負荷速度: 50N/min、スクラッチ長: 6mm、ステージ速度: 10.5mm/minの条件下で耐スクラッチ性試験を実施した。スクラッチ痕内に小さな膜の剥離が起こる「剥離開始」荷重及びスクラッチ痕全体に膜の剥離が起こる「全面剥離」荷重を求めた。その結果は第1表に示す通りであった。

[0037] 第1表

	実施例 1	比較例 1
剥離開始荷重 (N)	18.7	3.7
全面剥離荷重 (N)	25.7	5.9

[0038] 試験例3(耐摩耗性)

実施例1の炭素ドーブ酸化チタン層及び比較例1の酸化チタン皮膜について、高温トライボメーター(HT-TRM)(スイスのCSM Instruments製)により、試験温度:室温及び470℃、ボール:直径12.4mmのSiC球、荷重:1N、摺動速度:20mm/sec、回転半径:1mm、試験回転数:1000回転の条件下で摩耗試験を実施した。

[0039] この結果、比較例1の酸化チタン皮膜については、室温及び470℃の両方について剥離が発生したが、実施例1の炭素ドーブ酸化チタン層については、室温及び470℃の両方の条件下で有意なトレース摩耗は検出されなかった。

[0040] 試験例4(耐薬品性)

実施例1の炭素ドーブ酸化チタン層を有するチタン板を1M硫酸水溶液及び1M水酸化ナトリウム水溶液にそれぞれ室温で1週間浸漬した後、上記の皮膜硬度、耐摩耗性、及び後記する光電流密度を測定したところ、浸漬の前後で、結果に有意な差は認められなかった。即ち、実施例1の炭素ドーブ酸化チタン層は高い耐薬品性を有することが認められた。

[0041] 試験例5(炭素ドーブ酸化チタン層の構造)

実施例1の炭素ドーブ酸化チタン層について、X線光電子分光分析装置(XPS)で、加速電圧:10kV、ターゲット:Alとし、2700秒間Arイオンスパッタリングを行い、分析を開始した。このスパッタ速度がSiO<sub>2</sub>膜相当の0.64 Å/sとすると、深度は約173nmとなる。そのXPS分析の結果を図2に示す。結合エネルギーが284.6eVである時に最も高いピークが現れる。これはC1s分析に一般的に見られるC-H(C)結合であると判断される。次に高いピークが結合エネルギー281.7eVである時に現れる。Ti-C結合の結合エネルギーが281.6eVであるので、実施例1の炭素ドーブ酸化チタン層中ではCがTi-C結合としてドーブされていると判断される。なお、炭素ドーブ酸化チタン層の深さ方向の異なる位置の11点でXPS分析を行った結果、全ての点で281.6eV近傍に同様なピークが現れた。

[0042] また、炭素ドーブ酸化チタン層と基体との境界でもTi-C結合が確認された。従って、炭素ドーブ酸化チタン層中のTi-C結合により硬度が高くなっており、また、炭素ドーブ酸化チタン層と基体との境界でのTi-C結合により皮膜剥離強度が著しく大きく

なっていることが予想される。

[0043] 試験例6(波長応答性)

実施例1〜3の炭素ドーパ酸化チタン層及び比較例1、2の酸化チタン皮膜の波長応答性をOriental社のモノクロメーターを用いて測定した。具体的には、それぞれの層、皮膜に対し、0.05M硫酸ナトリウム水溶液中で対極との間に電圧を0.3V印加し、光電流密度を測定した。

[0044] その結果を図3に示す。図3には、得られた光電流密度 $j_p$ を照射波長に対して示してある。実施例1〜3の炭素ドーパ酸化チタン層の波長吸収端は、490nmに及んでおり、炭素ドーパ量の増大に伴って光電流密度が増大することが認められた。なお、ここには示していないが、炭素ドーパ量が10at%を越えると電流密度が減少する傾向になり、さらに15at%を越えるとその傾向は顕著になることがわかった。よって、炭素ドーパ量が1〜10at%程度に最適値があることが認められた。一方、比較例1、2の酸化チタン皮膜では、光電流密度が著しく小さく、且つ波長吸収端も410nm程度であることが認められた。

[0045] 試験例7(光エネルギー変換効率)

実施例1〜3の炭素ドーパ酸化チタン層及び比較例1、2の酸化チタン皮膜について、式

$$\eta = j_p (E_{ws} - E_{app}) / I$$

で定義される光エネルギー変換効率 $\eta$ を求めた。ここで、 $E_{ws}$ は水の理論分解電圧(=1.23V)、 $E_{app}$ は印加電圧(=0.3V)、 $I$ は照射光強度である。この結果を図4に示す。図4は光エネルギー変換効率 $\eta$ を照射光波長に対して示してある。

[0046] 図4から明らかなように、実施例1〜3の炭素ドーパ酸化チタン層の光エネルギー変換効率は著しく高く、波長450nm付近での変換効率が比較例1、2の酸化チタン皮膜の紫外線領域(200〜380nm)での変換効率より優れていることが認められた。また、実施例1の炭素ドーパ酸化チタン層の水分解効率は、波長370nmで約8%であり、350nm以下では10%を越える効率が得られることがわかった。

[0047] 試験例8(消臭試験)

実施例1及び2の炭素ドーパ酸化チタン層及び比較例1の酸化チタン皮膜につい

て、消臭試験を実施した。具体的には、消臭試験に一般的に用いられるアセトアルデヒドを炭素ドーパ酸化チタン層を有する基体と共に1000mlのガラス容器に封入し、初期の吸着による濃度減少の影響が無視できるようになってから、UVカットフィルタ付き蛍光灯にて可視光を照射し、所定の照射時間毎にアセトアルデヒド濃度をガスクロマトグラフィーで測定した。なお、各皮膜の表面積は $8.0\text{cm}^2$ とした。

[0048] この結果を図5に示す。図5には、アセトアルデヒド濃度を可視光照射後の経過時間に対して示してある。実施例1及び2の炭素ドーパ酸化チタン層のアセトアルデヒド分解速度は、比較例1の酸化チタン皮膜のアセトアルデヒド分解速度の約2倍以上の高い値となっており、また、炭素ドーパ量が多く、光エネルギー変換効率の高い実施例1の炭素ドーパ酸化チタン層の方が、実施例2の炭素ドーパ酸化チタン層と比較して分解速度が高いことがわかった。

[0049] 試験例9(防汚試験)

実施例1の炭素ドーパ酸化チタン層及び比較例1の酸化チタン皮膜について、防汚試験を実施した。各皮膜を(財)電力中央研究所内の喫煙室内に設置し、145日後の表面の汚れを観察した。なお、この喫煙室内には太陽光の直接の入射はない。

[0050] この結果を示す写真を図6に示す。比較例1の酸化チタン皮膜の表面には脂が付着し、薄い黄色を呈していたが、実施例1の炭素ドーパ酸化チタン層の表面は特に変化がみられず、清浄に保たれており、防汚効果が十分に発揮されたことが認められた。

[0051] 実施例4～7

実施例1～3と同様にアセチレンの燃焼炎を用い、厚さ0.3mmのチタン板を、第2表に示す表面温度で第2表に示す時間の間加熱処理することにより、表面層として炭素ドーパ酸化チタン層を有するチタン板を形成した。

[0052] 実施例8～11

アセチレンの燃焼ガスの代わりに天然ガスの燃焼炎を用い、厚さ0.3mmのチタン板を、第2表に示す表面温度で第2表に示す時間の間加熱処理することにより、表面層として炭素ドーパ酸化チタン層を有するチタン板を形成した。

[0053] 比較例3

天然ガスの燃焼炎を用い、厚さ0.3mmのチタン板を、第2表に示す表面温度で第2表に示す時間の間加熱処理した。

[0054] 試験例10

実施例4～11の炭素ドーブ酸化チタン層及び比較例3の皮膜について、上記の試験例1と同様にしてビッカース硬度(HV)を測定した。それらの結果を第2表に示す。また、実施例4～11で形成された炭素ドーブ酸化チタン層は、水滴との接触角が2°程度の超親水性であった。

[0055] 第 2 表

	燃 料	表面温度	加熱時間	H V
実施例 4	アセチレン	1 0 0 0℃	1 0 秒	1 2 0 0
実施例 5	アセチレン	1 1 0 0℃	5 秒	1 2 0 0
実施例 6	アセチレン	1 2 0 0℃	1 秒	1 2 0 0
実施例 7	アセチレン	1 5 0 0℃	0. 5 秒	1 2 0 0
実施例 8	天然ガス	1 0 0 0℃	1 0 秒	6 0 0
実施例 9	天然ガス	1 1 0 0℃	5 秒	6 0 0
実施例 1 0	天然ガス	1 2 0 0℃	1 秒	6 0 0
実施例 1 1	天然ガス	1 5 0 0℃	0. 5 秒	6 0 0
比較例 3	天然ガス	8 5 0℃	5 秒	1 6 0

[0056] 第2表に示すデータから明らかなように、天然ガスの燃焼ガスで表面温度が850℃になるように加熱処理した場合にはビッカース硬度160の皮膜しか得られなかったが、表面温度が1000℃以上になるように加熱処理した実施例8～11の場合にはビッカース硬度600の炭素ドーブ酸化チタン層が得られた。また、アセチレンの燃焼ガスを用いた実施例4～7の場合にはビッカース硬度1200の炭素ドーブ酸化チタン層が得られた。

[0057] 試験例11

実施例4～11の炭素ドーブ酸化チタン層及び比較例1及び3の酸化チタン皮膜について、試験例6と同様に、0.05M硫酸ナトリウム水溶液中で対極との間に電圧を0.3V印加し、300nm～520nmの光を照射して光電流密度を測定した。その結果を図7に示す。図7には、得られた光電流密度 $j_p$ を電位ECP (V vs. SSE) に対して示してある。

[0058] 表面温度が1000～1200℃になるように加熱処理して得た実施例4～6、8～10の炭素ドーブ酸化チタン層は、相対的に光電流密度が大きく、その中でもアセチレンの燃焼ガスを用いた実施例4～6の炭素ドーブ酸化チタン層の方が優れていることがわかった。一方、表面温度が850℃になるように加熱処理して得た比較例3の酸化チタン及び表面温度が1500℃になるように加熱処理して得た実施例7、11の炭素ドーブ酸化チタン層は光電流密度が相対的に小さいことがわかった。

[0059] 実施例12

アセチレンの燃焼炎を用い、厚さ0.3mmのTi-6Al-4V合金板をその表面温度が約1100℃となるように加熱処理することにより、表面層が炭素ドーブ酸化チタンを含有するチタン合金からなる合金板を形成した。1100℃での加熱処理時間を60秒とした。このようにして形成された炭素ドーブ酸化チタンを含有する層は水滴との接触角が2°程度の超親水性であり、また実施例4で得られた炭素ドーブ酸化チタン層と同様な光触媒活性を示した。

[0060] 実施例13

厚さ0.3mmのステンレス鋼板(SUS316)の表面にスパッタリングによって膜厚が約500nmのチタン薄膜を形成した。アセチレンの燃焼炎を用い、その表面温度が約900℃となるように加熱処理することにより、表面層として炭素ドーブ酸化チタン層を有するステンレス鋼板を形成した。900℃での加熱処理時間を15秒とした。このようにして形成された炭素ドーブ酸化チタン層は水滴との接触角が2°程度の超親水性であり、また、実施例4で得られた炭素ドーブ酸化チタン層と同様な光触媒活性を示した。

[0061] 実施例14

粒径20  $\mu$  mの酸化チタン粉末をアセチレンの燃焼炎中に供給し、燃焼炎中に所

定時間滞留させてその表面温度が約1000℃となるように加熱処理することにより、表面層として炭素ドーパ酸化チタン層を有するチタン粉末を形成した。1000℃での加熱処理時間を4秒とした。このようにして形成された炭素ドーパ酸化チタン層を有するチタン粉末、実施例4で得られた炭素ドーパ酸化チタン層と同様な光触媒活性を示した。

[0062] 実施例15～16

厚さ1mmのガラス板(パイレックス(登録商標))の表面にスパッタリングによって膜厚が約100nmのチタン薄膜を形成した。アセチレンの燃焼炎を用い、その表面温度が1100℃(実施例15)、又は1500℃(実施例16)となるように加熱処理することにより、表面層として炭素ドーパ酸化チタン層を有するガラス板を形成した。1100℃、又は1500℃での加熱処理時間を10秒とした。このようにして形成された炭素ドーパ酸化チタン層は表面温度が1100℃の場合には図8(a)に写真で示すように透明であったが、表面温度が1500℃の場合には図9に示すように海に浮かぶ多数の小島状の起伏が表面に生じており、図8(b)に示すように半透明となった。

産業上の利用可能性

[0063] 本発明の製造方法で得られる炭素ドーパ酸化チタン層は、基材の電位を低下させて孔食や全面腐食、並びに応力腐食割れ等の防止等を目的とする製品への応用が期待できる。さらに、紫外線のみならずγ線等の放射線に応答する放射線応答型触媒として原子炉構造物等の応力腐食割れやスケール付着等を抑制するために使用することで、他の成膜手法と比較して容易に成膜でき、かつ耐久性を向上させることもできる。



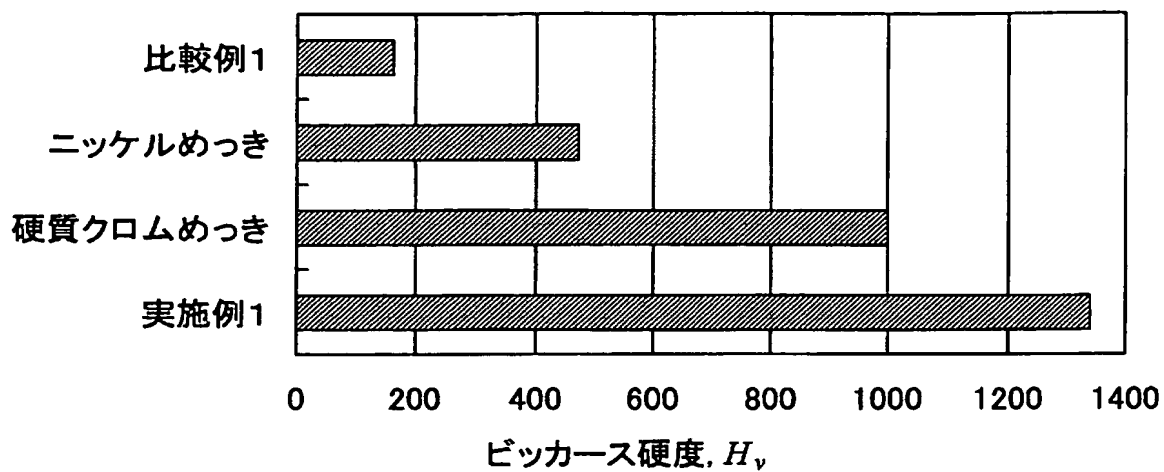
## 請求の範囲

- [1] 少なくとも表面層がチタン、チタン合金、チタン合金酸化物又は酸化チタンからなる基体の表面に炭化水素を主成分とするガスの燃焼炎を直接当てて該基体の表面温度が900～1500℃となるように加熱処理するか、又は該基体の表面をその表面温度が900～1500℃となるように炭化水素を主成分とするガスの燃焼ガス雰囲気中で加熱処理して炭素ドーブ酸化チタン層を形成することを特徴とする炭素ドーブ酸化チタン層を有する基体の製造方法。
- [2] 少なくとも表面層がチタン、チタン合金、チタン合金酸化物又は酸化チタンからなる基体の表面をその表面温度が900～1500℃となるように炭化水素を主成分とするガス雰囲気中で加熱処理して炭素ドーブ酸化チタン層を形成することを特徴とする炭素ドーブ酸化チタン層を有する基体の製造方法。
- [3] 少なくとも表面層がチタン、チタン合金、チタン合金酸化物又は酸化チタンからなる基体が、その全体がチタン、チタン合金、チタン合金酸化物又は酸化チタンの何れかで構成されていることを特徴とする請求項1又は2記載の炭素ドーブ酸化チタン層を有する基体の製造方法。
- [4] 少なくとも表面層がチタン、チタン合金、チタン合金酸化物又は酸化チタンからなる基体が、表面部形成層と心材とで構成されていて、それらの材質が異なっていることを特徴とする請求項1、2又は3記載の炭素ドーブ酸化チタン層を有する基体の製造方法。
- [5] 少なくとも表面層がチタン、チタン合金、チタン合金酸化物又は酸化チタンからなる基体が粉末状であることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載の炭素ドーブ酸化チタン層を有する基体の製造方法。
- [6] チタン合金がTi-6Al-4V、Ti-6Al-6V-2Sn、Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo、Ti-10V-2Fe-3Al、Ti-7Al-4Mo、Ti-5Al-2.5Sn、Ti-6Al-5Zr-0.5Mo-0.2Si、Ti-5.5Al-3.5Sn-3Zr-0.3Mo-1Nb-0.3Si、Ti-8Al-1Mo-1V、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo、Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr、Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn、Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn、Ti-15Mo-5Zr-3Al、Ti-15Mo-5Zr、又はTi-13V-11Cr-3Alであることを特徴とする請求項1～5の何れかに記載の炭素ドーブ酸化チ

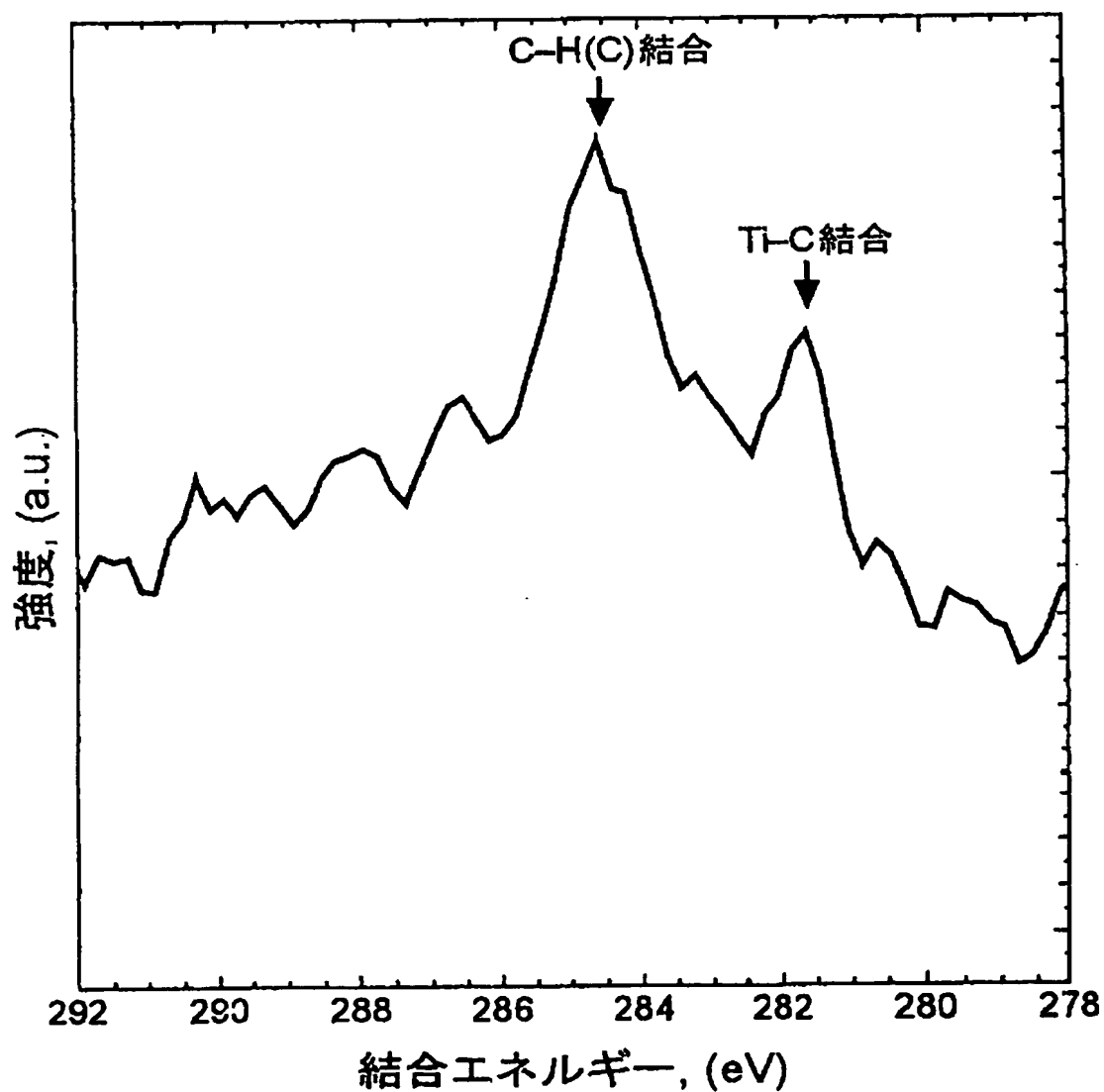
タン層を有する基体の製造方法。

- [7] 炭化水素を主成分とするガスが不飽和炭化水素を30容量%以上含有することを特徴とする請求項1〜6の何れかに記載の炭素ドーパ酸化チタン層を有する基体の製造方法。
- [8] 炭化水素を主成分とするガスがアセチレンを50容量%以上含有することを特徴とする請求項1〜7の何れかに記載の炭素ドーパ酸化チタン層を有する基体の製造方法。
- [9] 炭素を0.3〜15at%含有する炭素ドーパ酸化チタン層を形成することを特徴とする請求項1〜8の何れかに記載の炭素ドーパ酸化チタン層を有する基体の製造方法。
- [10] ビッカース硬度が300以上である炭素ドーパ酸化チタン層を形成することを特徴とする請求項1〜9の何れかに記載の炭素ドーパ酸化チタン層を有する基体の製造方法。
- [11] ビッカース硬度が1000以上である炭素ドーパ酸化チタン層を形成することを特徴とする請求項10記載の炭素ドーパ酸化チタン層を有する基体の製造方法。
- [12] 可視光応答型光触媒として機能する炭素ドーパ酸化チタン層を形成することを特徴とする請求項1〜11の何れかに記載の炭素ドーパ酸化チタン層を有する基体の製造方法。

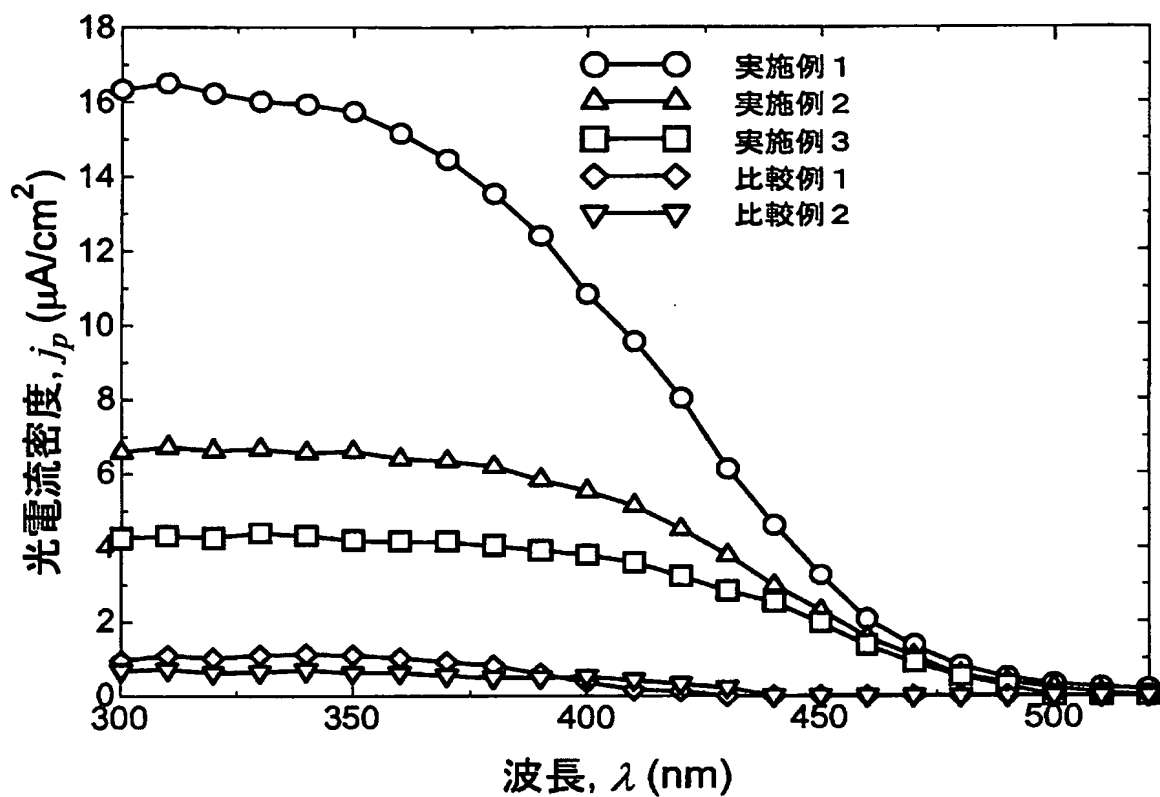
[図1]



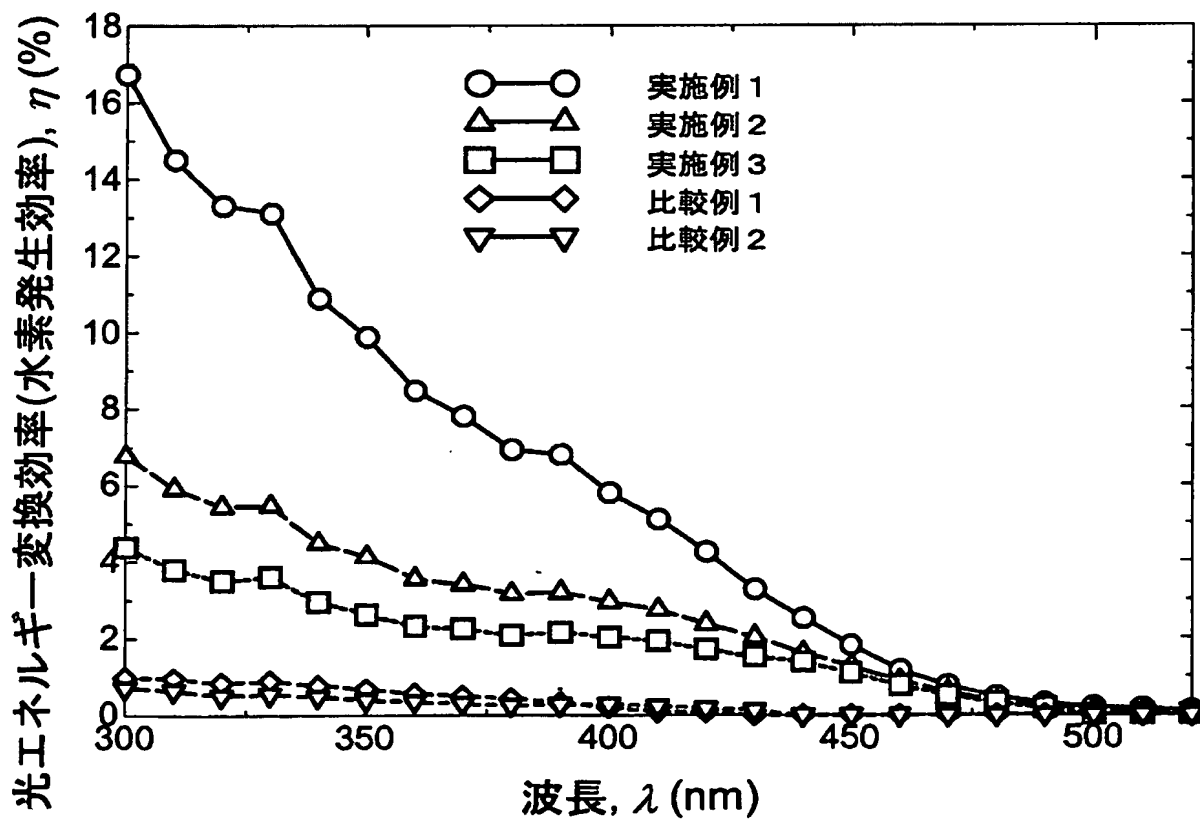
[図2]



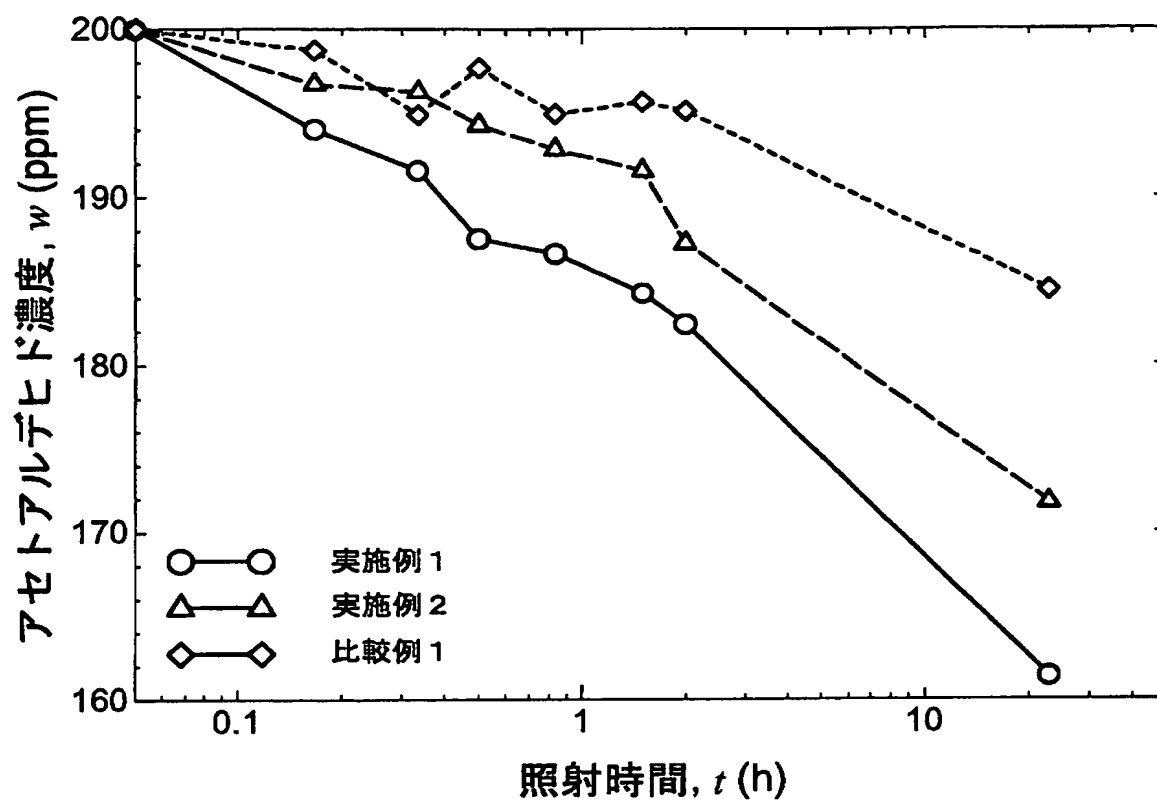
[図3]



[図4]



[図5]



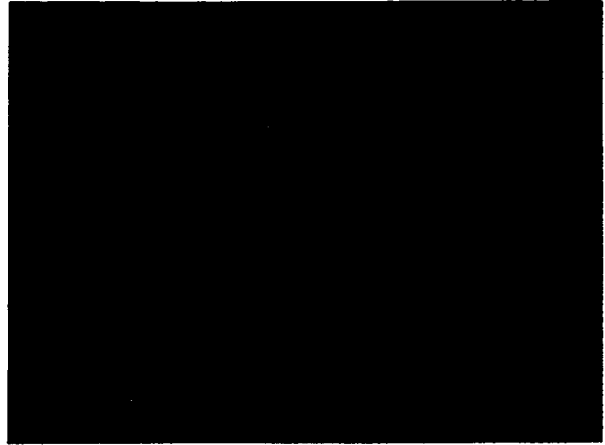
[図6]

(a) 実施例 1

成 膜 時

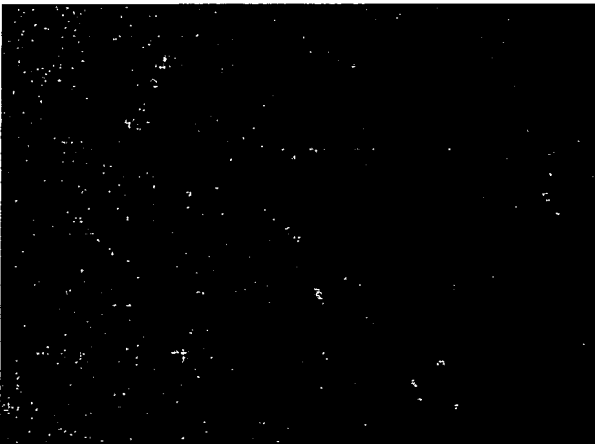


喫煙室 1 4 5 日後

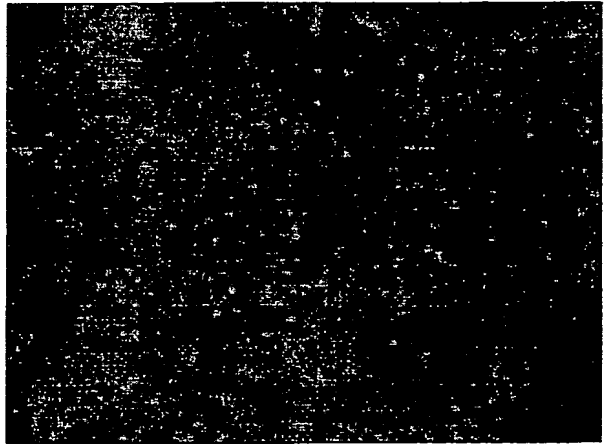


(b) 比較例 1

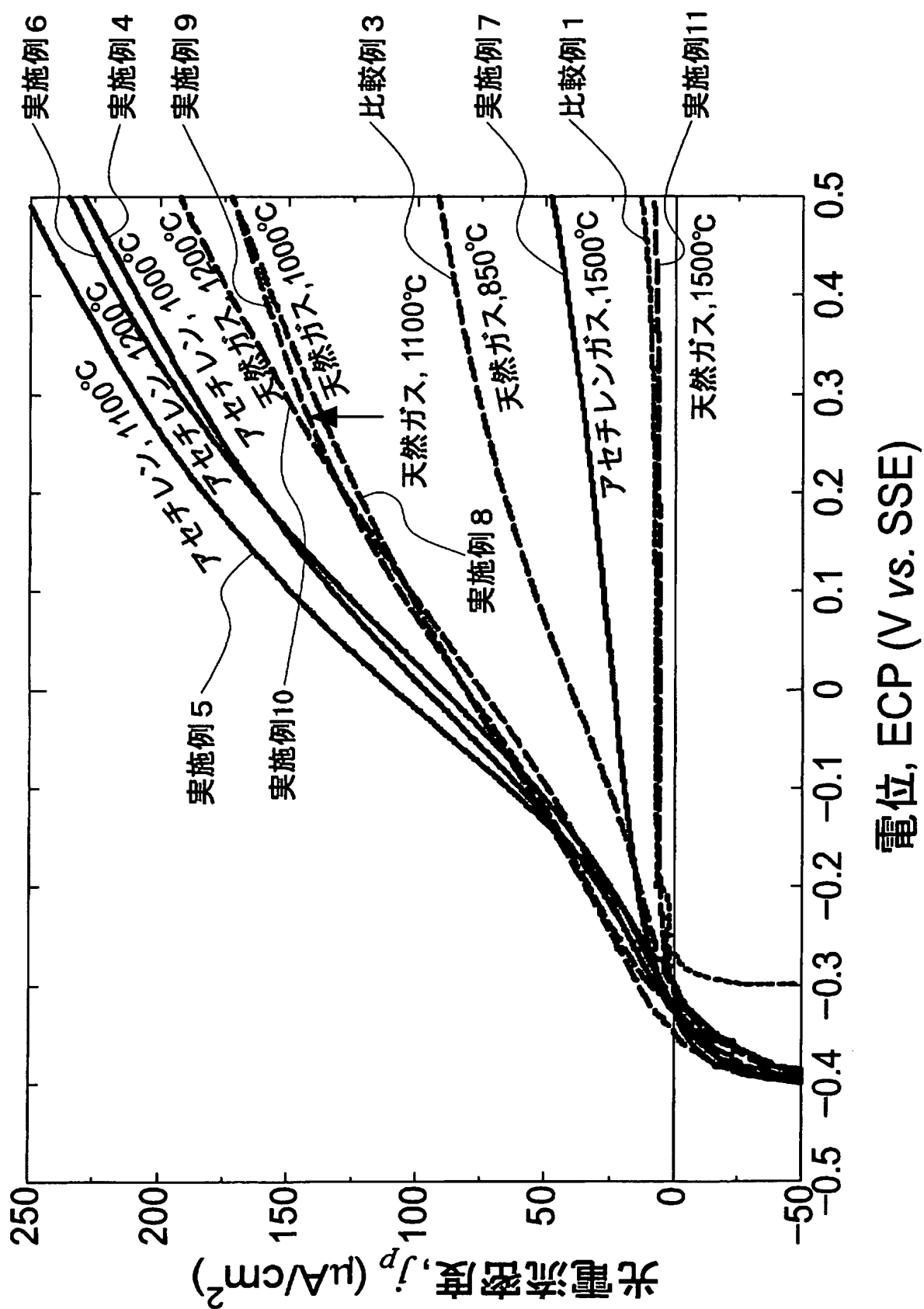
成 膜 時



喫煙室 1 4 5 日後

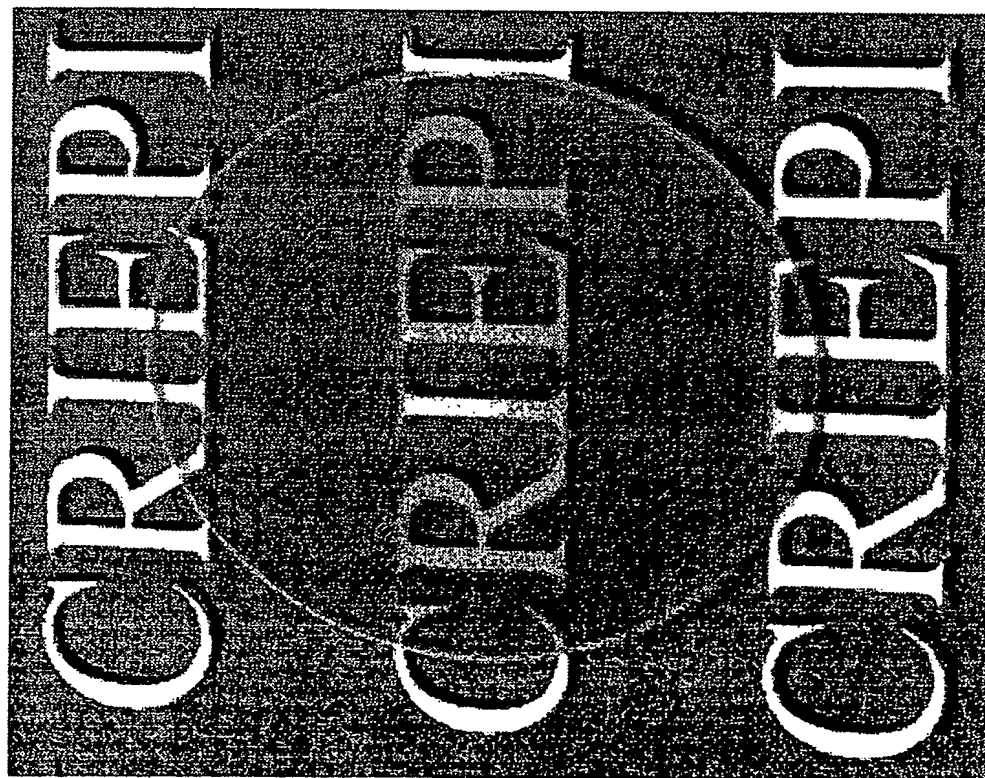


[図7]

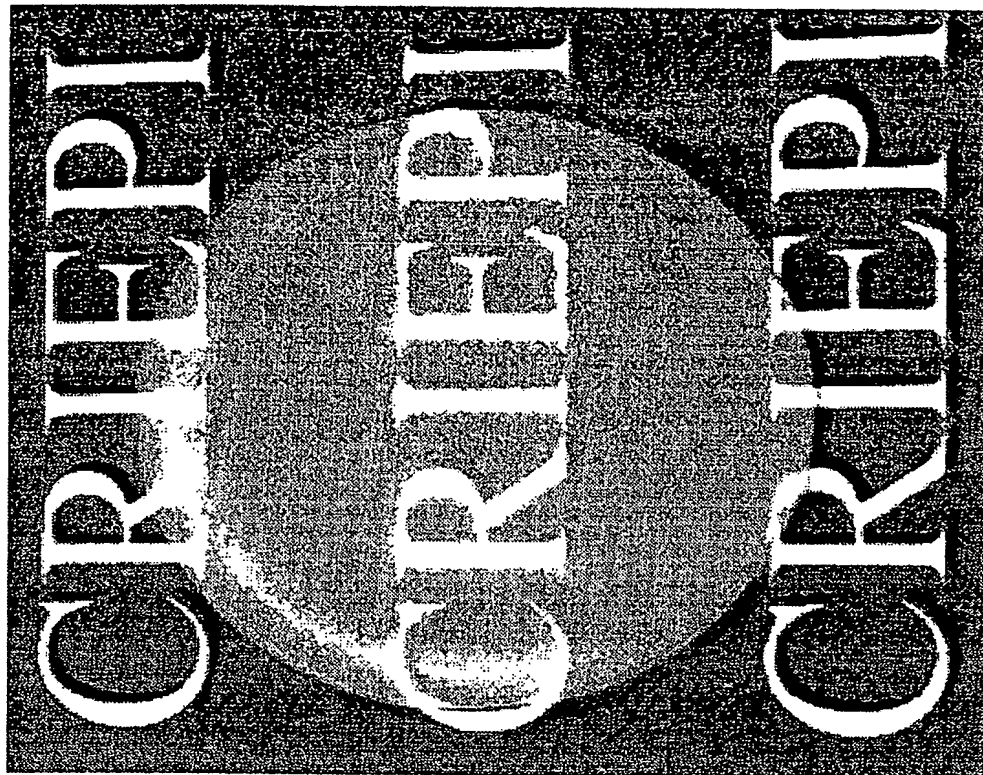


[図8]

(a) 実施例 15



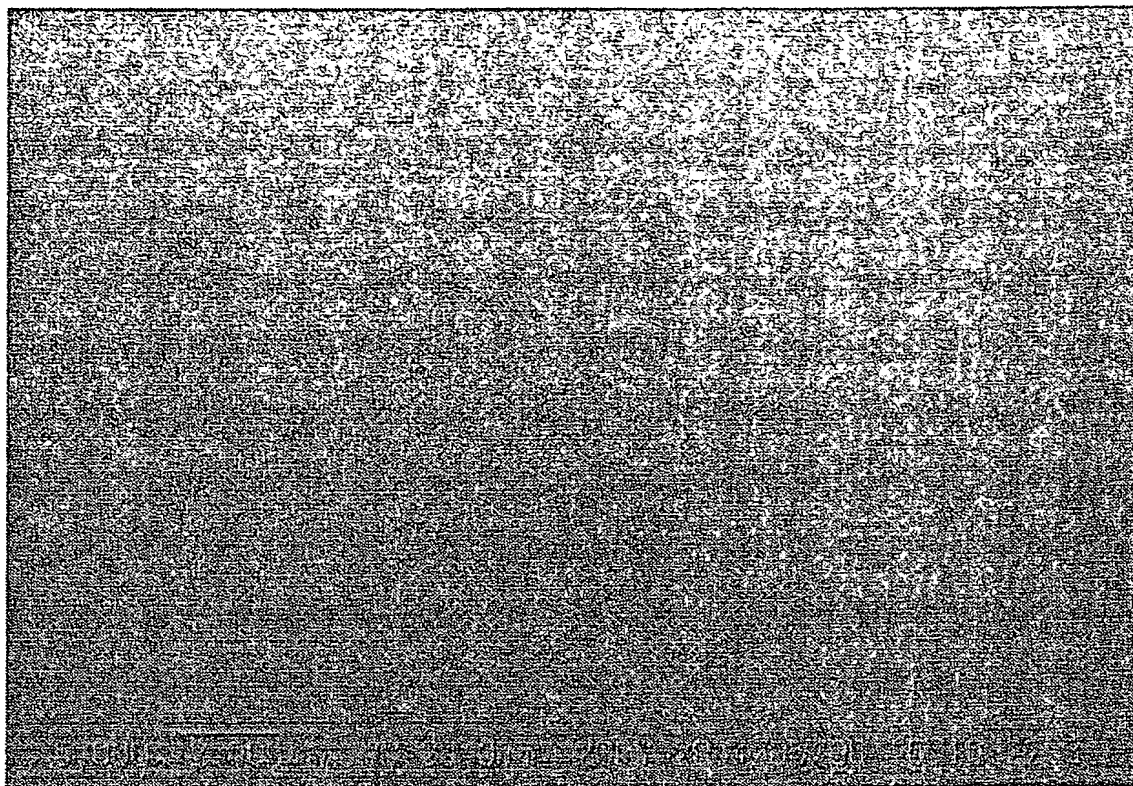
(b) 実施例 16



BEST AVAILABLE COPY



[図9]



BEST AVAILABLE COPY

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018305

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C23C8/28, B01J35/02, C22C14/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C23C8/28, B01J35/02, C22C14/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2004-167370 A (Japan Atomic Energy Research Institute), 17 June, 2004 (17.06.04), (Family: none)	1-12
P, A	JP 2004-283790 A (Toshiba Ceramics Co., Ltd.), 14 October, 2004 (14.10.04), (Family: none)	1-12
E, A	JP 2005-47787 A (Toshiba Ceramics Co., Ltd.), 24 February, 2005 (24.02.05), (Family: none)	1-12
P, A	JP 2002-12962 A (Nippon Steel Corp.), 15 January, 2002 (15.01.02), & US 2003-168133 A1 & EP 1264913 A1 & WO 01/62999 A1	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
03 March, 2005 (03.03.05)

Date of mailing of the international search report  
22 March, 2005 (22.03.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018305

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98/23374 A1 (Yugen Kaisha Kankyo Debaisu Kenkyusho), 04 June, 1998 (04.06.98), & US 6306343 B1 & EP 997191 A1 & AU 4967197 A & CN 1244818 A	1-12
A	JP 9-87857 A (Research Development Corp. of Japan), 31 March, 1997 (31.03.97), (Family: none)	1-12
A	JP 2003-73799 A (Fuji Oozx Inc.), 12 March, 2003 (12.03.03), & US 2003-41922 A1 & EP 1288328 A1 & CN 1407127 A	1-12
A	JP 2001-49421 A (Fuji Oozx Inc.), 20 February, 2001 (20.02.01), & US 6131603 A & EP 1076112 A1 & CN 1283759 A	1-12
A	JP 11-43770 A (Kabushiki Kaisha Tanaka), 16 February, 1999 (16.02.99), & US 5908671 A1	1-12

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C23C8/28, B01J35/02, C22C14/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C23C8/28, B01J35/02, C22C14/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2005年

日本国登録実用新案公報 1994-2005年

日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP 2004-167370 A (日本原子力研究所) 2004. 06. 17 (ファミリーなし)	1-12
PA	JP 2004-283790 A (東芝セラミックス株式会社) 2004. 10. 14 (ファミリーなし)	1-12
EA	JP 2005-47787 A (東芝セラミックス株式会社) 2005. 02. 24 (ファミリーなし)	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 03. 2005

国際調査報告の発送日

22. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

瀧口 博史

4E

3032

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP 2002-12962 A (新日本製鐵株式会社) 2002. 01. 15 & US 2003-168133 A1 & EP 1264913 A1 & WO 01/62999 A1	1-12
A	WO 98/23374 A1 (有限会社環境デバイス研究所) 1998. 06. 04 & US 6306343 B1 & EP 997191 A1 & AU 4967197 A & CN 1244818 A	1-12
A	JP 9-87857 A (新技術事業団) 1997. 03. 31 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2003-73799 A (フジオーゼックス株式会社) 2003. 03. 12 & US 2003-41922 A1 & EP 1288328 A1 & CN 1407127 A	1-12
A	JP 2001-49421 A (フジオーゼックス株式会社) 2001. 02. 20 & US 6131603 A & EP 1076112 A1 & CN 1283759 A	1-12
A	JP 11-43770 A (株式会社田中) 1999. 02. 16 & US 5908671 A1	1-12